

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 7 ]

出      願      人                      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 9 7 0

6255

【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKT2511557  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大屋 秀信

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 木田 修二

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 眞一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 加賀 誠

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 福田 輝幸

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 圭一郎

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 012265**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも熱可塑性樹脂を含有する表層を有するインクジェット記録媒体に、インクジェットにより印字した後、少なくとも加圧工程を有する後工程により該インクジェット記録媒体を加圧処理し、該後工程後の該表層の膜厚を、印字前に対し 5 0 ～ 8 0 % に圧縮することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 2】 前記表層が、更にフィラーを含有することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 3】 前記表層の熱可塑性樹脂 (B) とフィラー (F) との比率 (B/F) が、 $2/8 \sim 8/2$ であることを特徴とする請求項 2 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 4】 前記インクジェット記録媒体のインク吸収層全体の平均空隙率が、4 0 ～ 7 0 % であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 5】 前記表層の空隙率が 3 0 ～ 7 0 % であることを特徴とする請求項 1 または 4 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 6】 前記表層の膜厚が、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 7】 前記インクジェット記録媒体が、非透水性支持体上に塗設されたものであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 8】 前記加圧が、 $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 9】 前記加圧工程に用いる加圧部材の印字面に接する部材の表面粗さが、 $200 \text{ nm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 10】 前記加圧工程と同時にまたは事前に、加熱処理を施すことを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 11】 顔料インクにより印字することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なインクジェット画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット技術の進歩は目覚ましく、プリンター技術、インク技術、専用記録媒体技術の向上と相まって写真画質と呼ばれる様になっている。画質の向上に伴い、インクジェット画像の保存性が従来の銀塩写真と比較されるようになり、多くの染料インクにおいて、インクジェット画像の耐水性、耐にじみ性の弱さといった色剤の移動を伴う劣化や、耐光性や耐酸化性ガス性への弱さといった色剤特有の化学反応を伴う劣化が指摘されている。

【0003】

一方、染料インク画像の保存性を改良するため、顔料インクを用いることが多く提案されている。しかし、顔料インクの場合、銀塩写真のような光沢感が得られなかったり、ブロンジングと呼ばれる金属光沢が見られる場合があり好ましくない。また、単に顔料インクを用いるだけでは十分な画像保存性が得ら延内のが現状である。

【0004】

上記課題の中で、インクジェット記録画像の画像保存性向上を目的に現在まで多くの提案がなされている。インクジェット記録媒体としては、例えば、特開昭 59-222381号、特開平 4-21446号、同 10-315448号、同 11-5362号、同 11-192775号には、記録媒体の最表層に、熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設け、画像記録後、熱可塑性有機高分子粒子を溶解、皮膜化し、結果として、高分子の保護膜を形成することにより、耐水性、耐候性の改良及び画像の光沢付与を達成している。

【0005】

しかしながら、上記公報記載の技術ではいくつかの性能項目において不十分な点がみられる。第1に耐傷性が不十分である。上記公報記載の画像は樹脂による被膜が形成され光沢が向上することは画像品位としては好ましいが一方で、傷が付きやすく、また目立ちやすいという欠点があり、改良を必要とする。第2にプリント割れである。特に、画像の長期保存中や高温高湿環境下にさらされた時、画像に部分的もしくは全面に割れが発生することがあり問題である。第3に湿潤耐傷性が不十分である、これは画像が濡れた際にこすると画像がはげたり、膜がはがれたりする現象で、例えば水、コーヒーなどをこぼして、ぬれた画像を拭いたり、外部で展示し、雨に塗れた際に、こすれなどで画像がはげたり、膜がはがれたりする現象である。これらの課題は、近年急速に普及している顔料インクにて印字した場合より顕著な問題となる。加えて、顔料インクにて印字する場合、顔料は染料のように記録媒体深部に浸透することがない、もしくは少ないため、光沢発現が不十分であったり、ブロンジングという現象が発生することがあり改善を必要とする。

#### 【0006】

一方、画像記録後、熱可塑性有機高分子粒子を含有する層を加圧処理する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）が、実施例等の結果から考察すると加圧処理前後での該層の膜厚変化は無く、膜厚を圧縮する必要性を特に伺うことができない。

#### 【0007】

また、空隙率が15～40%の熱可塑性樹脂からなる層を熱処理して非孔質化する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）が、この方法においては、加熱処理を行うのみであり、加圧処理を施して膜厚を圧縮したり、あるいはどの程度表層を圧縮するかについては、全く言及されていない。

#### 【0008】

更に、熱可塑性樹脂含有層に無機顔料を一定量添加する方法が提案されている（例えば、特許文献3～5参照）が、いずれの方法も加圧処理を施して膜厚を圧縮したり、あるいはどの程度表層を圧縮するかについては、全く言及されていない。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特開平 7 - 2 3 7 3 4 8 号公報

【0 0 1 0】

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 5 3 6 2 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 1 1】

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 2 3 4 2 5 6 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 1 2】

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 2 3 4 2 4 6 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 1 3】

【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 2 3 4 2 4 8 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、その第 1 の目的はプリント画像の耐傷性の改良されたインクジェット画像の形成方法を提供することであり、第 2 の目的は、保存での画像の割れの改良されたインクジェット画像の形成方法を提供することであり、第 3 の目的は、湿潤耐傷性の改良されたインクジェット画像の形成方法を提供することであり、第 4 の目的は、高濃度で、高光沢のインクジェット画像の形成方法を提供することであり、第 5 の目的は、顔料インク印字でもブロンジングが目立たないインクジェット画像の形成方法を提供することである。

【0 0 1 5】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0 0 1 6】

1. 少なくとも熱可塑性樹脂を含有する表層を有するインクジェット記録媒体に、インクジェットにより印字した後、少なくとも加圧工程を有する後工程により該インクジェット記録媒体を加圧処理し、該後工程後の該表層の膜厚を、印字前に対し50～80%に圧縮することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0017】

2. 前記表層が、更にフィラーを含有することを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

【0018】

3. 熱可塑性樹脂(B)と前記表層のフィラー(F)との比率(B/F)が、2/8～8/2であることを特徴とする前記2項記載のインクジェット画像形成方法。

【0019】

4. 前記インクジェット記録媒体のインク吸収層全体の平均空隙率が、40～70%であることを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

【0020】

5. 前記表層の空隙率が30～70%であることを特徴とする前記1または4項記載のインクジェット画像形成方法。

【0021】

6. 前記表層の膜厚が、3～15 $\mu$ mであることを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

【0022】

7. 前記インクジェット記録媒体が、非透水性支持体上に塗設されたものであることを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

【0023】

8. 前記加圧が、0.5～10MPaであることを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

【0024】

9. 前記加圧工程に用いる加圧部材の印字面に接する部材の表面粗さが、20



0 nm以下であることを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

#### 【0025】

10. 前記加圧工程と同時にまたは事前に、加熱処理を施すことを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

#### 【0026】

11. 顔料インクにより印字することを特徴とする前記1項記載のインクジェット画像形成方法。

#### 【0027】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、インクジェット記録媒体（以下、単に記録媒体ともいう）の諸特性と、印字した後に加圧工程を施し、該加圧工程の条件を制御することにより、熱可塑性樹脂含有層の膜厚の圧縮度を制御して、上記の課題を解決するに至ったものである。

#### 【0028】

本発明のインクジェット画像形成方法は、少なくとも熱可塑性樹脂を含有する表層を有するインクジェット記録媒体に、インクジェットにより印字した後、少なくとも加圧工程を有する後工程により該インクジェット記録媒体を加圧処理し、該後工程後の該表層の膜厚を、印字前に対し50～80％に圧縮することを特徴とする。

#### 【0029】

本発明において、熱可塑性樹脂を含有する表層は、インクジェット記録時にインクを効率よく吸収する目的と、後工程である加圧工程で適度に圧縮可能なように適切な空隙率を有することが好ましい。本発明において熱可塑性樹脂を含有する表層の膜厚が圧縮できる理由は、この空隙部の一部もしくは全部を圧縮することによるものである。50～80％の範囲で空隙部を圧縮することで、表面の均一性、平滑性がより向上し、更にスベリ性が増加し、表面での傷発生の原因となる力を逃がしやすくなる利点もあり、その結果、耐傷性が向上するものと推定している。また、上記のように一定以上に空隙部を圧縮することで、水、水蒸気が

進入しにくくなるため、湿潤耐傷性が向上したり、長期保存時、特に高温、高湿環境下での保存において、画像割れが発生しにくくなるものと推定している。しかしながら、過度の圧縮、例えば、膜厚を50%未満にまで圧縮することは、記録媒体に過剰な歪みを発生させ、規則的、もしくは不規則なうねりが発生したり、表面の粗面化を引き起こし、その結果、光沢の低下を招くおそれがあり好ましくない。

#### 【0030】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、熱可塑性樹脂を含有する表層が、更にフィラー、いわゆる無機顔料を含有することが好ましく、更に、表層における熱可塑性樹脂(B)とフィラー(F)との比率(B/F)が、2/8～8/2であることが好ましい。

#### 【0031】

熱可塑性樹脂を含有する表層に、フィラーを含有せしめることにより、画質劣化の要因の一つであるカラーブリード、ビーディング発生の防止に、大きな効果を発揮させることができる。加えて、該表層を圧縮する際に、加圧装置と記録媒体表面との離型性を向上することができる。また、耐傷性、湿潤耐傷性、長期保存、特に高温、高湿環境下での保存において、画像割れが発生しにくくなる点でも好ましい。これらの効果は、熱可塑性樹脂を含む表面にフィラーを混在させることにより、塗膜強度が高まる結果に起因しているものと推測している。

#### 【0032】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクジェット記録媒体のインク吸収層(含む表層)全体の平均空隙率を、40～70%とすることが好ましい。

#### 【0033】

本発明に係る熱可塑性樹脂を含有する表層は、前述のように、インクジェット記録時に、着弾したインクを効率よく吸収する目的と、後工程で適度に圧縮できるように適当な空隙率を有する必要がある。特に、インク吸収層全体の平均空隙率を40%以上に設定することにより、画質劣化の要因の一つであるカラーブリード、ビーディング等の発生を効果的に防止することができる。また、本発明の

特徴である該表層を圧縮する上でも好ましい態様である。しかしながら、インク吸収層全体の平均空隙率が70%を超えると、記録媒体生産時、特に塗布、乾燥工程での故障（ひび）を誘発しやすく、また生産性も低下するため好ましくない。また、インクジェットプリンター内の搬送時に、折り割れなどを発生する要因となることもあり好ましくない。加えて、インク吸収層全体の平均空隙率を、上記で規定する範囲にすることにより、長期保存時、特に高温、高湿環境下の保存した際の画像割れの発生を抑制することができる。

#### 【0034】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクジェット記録媒体の表層の空隙率が、30～70%であることが好ましく、この条件とすることにより、上記のインク吸収層全体の平均空隙率を40～70%としたときの各効果を、より一層発揮させることができる。

#### 【0035】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、表層の膜厚が3～15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0036】

本発明の目的を達成し、その効果をいかんなく発揮する表層を形成し、更に、好ましい光沢感を得るためには、表層の膜厚は3  $\mu\text{m}$ 以上あることが好ましい。しかし、表層の膜厚が15  $\mu\text{m}$ を超えると、後工程である加圧工程での圧縮に過大な時間やエネルギーを費やすばかりでなく、部分的に圧縮不足が生じることがあり、画像欠陥を引き起こすおそれがある。更に、インク吸収性にも悪影響を及ぼし、結果としてカラーブリード、ビーディングが発生し、画質低下が起り好ましくない。

#### 【0037】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクジェット記録媒体が、非透水性支持体上に塗設されたものであることが好ましい。

#### 【0038】

本発明のインクジェット画像形成方法により、高品位、高光沢で、画像堅牢性、表面物性に優れた写真画質を得ることができるが、そのためには平滑性、均質

性に優れてた非透水性支持体上にインク吸収層を塗設することが最も好ましい。  
また、裏面からの水分、蒸気の影響を実質的に受けない非透水性支持体を用いることで、良好な表層を形成し、長期間にわたりその特性を維持することができる。

#### 【0039】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクジェットにより印字した後、加圧工程における加圧条件が、0.5～10MPaであることが、種々の記録媒体に対し高い光沢及び本発明の効果を発現する上で好ましい。圧力が0.5MPa未満では、本発明で所望する表層を形成することができない。また、圧力が10MPaを超えると、加圧の不均一性を引き起こし、特定部分での光沢の低下を引き起こすおそれがある。また、加圧する環境条件によっては、定着部材をインク成分あるいは記録媒体表層のはがれ片等により汚染することもあり、また、定着器に与える負荷も大きくなり、長期にわたり安定した特性を維持することが困難となり好ましくない。

#### 【0040】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、加圧工程で用いる加圧部材の印字面に接する部材の表面粗さ（中心線平均粗さRa）が、200nm以下であることが好ましく、より好ましくはRaが、1～200nmであり、特に好ましくは10～200nmである。

#### 【0041】

本発明においては、後処理での加圧を含む処理工程により、熱可塑性樹脂含有層を一定範囲で圧縮することに特徴がある。これにより良好な表層（保護層）が形成されるだけでなく、従来にない高い光沢の発現が可能となった。この時、重要なのは、後処理工程で加圧する際に、記録媒体印字面と接する定着部材表面の平滑性であり、Raとして200nm以下であれば高光沢感を損なうことが無いことが判った。Raが200nmを超えた部材を用いると、高い光沢が得られないばかりでなく、耐傷性、湿潤耐傷性や長期保存時、特に高温、高湿環境下での保存において、画像割れの発生を引き起こすおそれもあり、好ましくない。

#### 【0042】

本発明でいう中心線平均粗さ（ $R_a$ ）とは、JIS表面粗さのJIS-B-0601により定義される。すなわち、中心線平均粗さ（ $R_a$ ）とは、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ $L$ （本発明では2.5mm）の部分抜き取り、カットオフ値0.8mmとして、この抜き取り部分の中心線を $X$ 軸、縦倍率の方向を $Y$ 軸、粗さ曲線を $Y=f(X)$ で表したとき、下式によって求められる値をマイクロメートル（ $\mu m$ ）で表したものをいう。

【0043】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【0044】

中心線平均粗さ（ $R_a$ ）の測定方法としては、25℃、65%RH環境下で加圧部材を24時間調湿したのち、該環境下で測定する。用いることのできる測定装置としては、例えば、WYKO社製 RSTPLUS非接触三次元微小表面形状測定システム等を挙げることができる。

【0045】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、加圧工程と同時または事前に、加圧処理と併せて加熱処理を施すことが好ましく、この処理構成とすることにより、表層の圧縮が容易となり、かつ短時間での圧縮が可能となり、より良好な表層（保護層）形成を実現することができ、その結果、高い光沢も得られる。

【0046】

また、本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクとして、有害ガスに対して優れた堅牢性を有する顔料インクを用いることが、特に好ましい態様である。顔料インクを用いて画像印字すると、記録媒体表面に残る顔料粒子或いはその凝集体により平滑性や光沢が低下するため、通常は、光沢画像を得る目

的においては好ましくないが、本発明に係る熱可塑性樹脂を含有する層膜厚を一定範囲で圧縮した後工程処理を施した場合には、記録媒体表面に残る顔料が十分に表層成分と混ざりあい、かつ平滑になるため、従来に無い高い光沢が得られる。また、耐傷性、湿潤耐傷性、長期保存時、特に高温、高湿環境下での保存における画像割れ発生は、染料インクに比べ顔料インクで顕著に発生しやすいことが知られているが、本発明の構成によるインクジェット画像形成方法では、特に、顔料インクを用いた場合に、本発明の効果がより一層発現させることができる。

#### 【0047】

次いで、本発明のインクジェット画像形成方法に係る各構成要素の詳細について、以下説明する。

#### 【0048】

はじめに、本発明に係るインクジェット記録媒体について説明する。

本発明に係るインクジェット記録媒体では、熱可塑性樹脂を含有する表層を少なくとも有することが特徴であるが、より具体的には、非透水性支持体上に、少なくともインク溶媒成分を主に吸収するインク吸収層と該表層を設けた構成であることが好ましい。

#### 【0049】

本発明に係る表層で用いることのできる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、これらの共重合体及びこれらの塩が挙げられ、中でもスチレンーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、SBRラテックスが好ましい。熱可塑性樹脂あるいは微粒子は、モノマー組成及び、粒径、重合度が違う複数の重合体を混合して用いても良い。

#### 【0050】

熱可塑性樹脂を選択するに際し、インク受容性、加熱及び加圧による定着後の画像の光沢性、画像堅牢性及び離型性を考慮すべきである。

**【 0 0 5 1 】**

インク受容性については、熱可塑性微粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は、顔料インク中の顔料粒子とインク溶媒の分離が遅くなり、インク吸収速度の低下を招くことになる。また $10\mu\text{m}$ を越えると、支持体上に塗設する際にインク受容層に隣接する溶媒吸収層との接着性や、塗設乾燥後のインクジェット記録媒体の被膜強度の点から好ましくない。このために好ましい熱可塑性樹微粒子径としては好ましくは $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ である。さらに好ましくは、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ である。

**【 0 0 5 2 】**

また、熱可塑性樹脂の選択の基準としてはガラス転移点 ( $T_g$ ) が挙げられる。  $T_g$  が塗布乾燥温度より低い場合は、例えば、記録媒体製造時の塗布乾燥温度が既に  $T_g$  より高く、インク溶媒が透過するための熱可塑性微粒子による空隙が消失してしまう。

**【 0 0 5 3 】**

また、 $T_g$  が、支持体の熱による変性を起こす温度以上の場合は、顔料インクによるインクジェット記録後溶融成膜するために高温での定着操作が必要となり、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等が問題となる。熱可塑性微粒子の好ましい  $T_g$  は  $50\sim 150^\circ\text{C}$  である。また、最低造膜温度 ( $MFT$ ) としては、 $50\sim 150^\circ\text{C}$  のものが好ましい。

**【 0 0 5 4 】**

熱可塑性微粒子は、環境適性の観点から、水系に分散されたものが好ましく、特に、乳化重合により得られた水系ラテックスが好ましい。この際、ノニオン系分散剤を乳化剤として用いて乳化重合したタイプは好ましく用いることができる形態である。

**【 0 0 5 5 】**

また、用いる熱可塑性微粒子は臭気および安全性の観点から残存するモノマー成分が少ない方が好ましく、重合体の固形分質量に対して 3 % 以下が好ましく、更に 1 % 以下が好ましく、特に 0.1 % 以下が好ましい。

**【 0 0 5 6 】**

本発明に係る表層には、水溶性バインダーを含有することができる。

水溶性バインダーとしては、熱可塑性微粒子の1～10%の範囲で用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン ( $\kappa$ 、 $\iota$ 、 $\lambda$ 等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は二種以上併用することも可能である。

#### 【0057】

本発明で好ましく用いられる水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールである。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

#### 【0058】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が1,500～5,000のものが好ましく用いられる。ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

#### 【0059】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

#### 【0060】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー(2-アクリルアミド-2,2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3,3-ジメチルプロピル)アンモニウム



クロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル-(2-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0061】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

#### 【0062】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報、同63-307979号公報に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

#### 【0063】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

#### 【0064】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

#### 【0065】

本発明に係る表層においては、上記熱可塑性樹脂と共にフィラー（無機顔料）を用いることが好ましい。

#### 【0066】

本発明で用いることのできるフィラー、すなわち無機顔料としては、例えば、

軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

#### 【0067】

無機顔料の平均粒径は、粒子そのものあるいは表層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

#### 【0068】

無機顔料としては、シリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

#### 【0069】

シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられ、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカであり、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られる。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

#### 【0070】

無機顔料は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機顔料の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

#### 【0071】

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4～20 nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーなどにより吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

#### 【0072】

本発明においては、表層に熱可塑性樹脂と無機顔料とを含む構成が、インクジェット記録媒体の形態として最も好ましい。特に、好ましい理由として以下の点を挙げることができる。

#### 【0073】

- 1) インク吸収速度が大きく、ビーディング、カラーブリード等の画質劣化がおこりにくく、高速印字適性を有している
- 2) 画像表面強度が強い
- 3) 画像保存時の重ねでの融着がおこりにくい
- 4) 表層の塗布生産性に優れている
- 5) 筆記性を有している

この場合、表層の熱可塑性微粒子と無機顔料の固形分質量比としては、熱可塑性微粒子および無機顔料および他の添加剤などにより個々に決めるのが好ましいが、本発明においては、熱可塑性樹脂(B)とフィラー(F)との比率(B/F)が、2/8～8/2であることが好ましく、より好ましくは3/7～7/3であり、更に好ましくは4/6～6/4である。

#### 【0074】

本発明に係る表層には、分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有しても良く、インクジェット記録用紙1m<sup>2</sup>当たり通常0.1～10 g、好ましくは0.2～5 gの範囲で用いられる。

#### 【0075】

本発明に係る表層の膜厚としては、3～15 μmであることが好ましい。

表層の膜厚の測定方法としては、表層を設けた記録媒体断面を正確に垂直方向に切断した後、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて観察する方法を挙

げることができる。

#### 【0076】

本発明のインクジェット記録媒体においては、支持体と上記表層との間に、インク溶媒を吸収するインク吸収層を設けることが好ましい。

#### 【0077】

記録媒体のインク吸収層としては、大きく別けて、膨潤型と空隙型とがある。

膨潤型としては、親水性バインダーとして、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用して塗布しこれをインク吸収層としたものを用いることができる。

#### 【0078】

空隙型としては、微粒子及び親水性バインダーを混合して塗布したもので、特に光沢性のあるものが好ましい。微粒子としては、アルミナもしくはシリカが好ましく、特に、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のシリカを用いたものが好ましい。親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用したものが好ましい。

#### 【0079】

連続、あるいは高速プリントに適性を持たせるには、記録媒体のインク吸収速度が速い方が適しており、この点から、空隙型を特に好ましく用いることができる。

#### 【0080】

以下、空隙型インク吸収層（空隙層ともいう）について更に詳細に説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空

隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を作製する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が100 nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが特に好ましい。

#### 【0081】

上記の目的で使用される無機微粒子としては、前述の表層で用いられる無機顔料と同様に微粒子を用いることができる。

#### 【0082】

また、親水性バインダーとしては、前述の表層で記載した水溶性バインダーと同様の化合物を挙げることができる。

#### 【0083】

インク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1 m<sup>2</sup>当たり、通常、5～30 g、好ましくは10～25 gである。

#### 【0084】

また、インク吸収層に用いられる無機微粒子と水溶性樹脂の比率は、質量比で通常2：1～20：1であり、特に3：1～10：1であることが好ましい。

#### 【0085】

インク吸収層は、分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有しても良く、インクジェット記録用紙1 m<sup>2</sup>当たり通常0.1～10 g、好ましくは0.2～5 gの範囲で用いられる。

#### 【0086】

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙1 m<sup>2</sup>当り20 ml以上であることが好ましい。空隙容量が20 ml/m<sup>2</sup>未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなると

インクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの問題が生じやすい。

#### 【0087】

空隙型の他のタイプとして、無機微粒子を用いてインク溶媒吸収層を形成させる以外に、ポリウレタン樹脂エマルジョンと水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ポリビニルアルコールとを併用し、更にエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を併用させた塗工液を用いてインク溶媒吸収層を形成させてもよい。この場合のポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリカーボネート鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有する粒子径が $3.0\mu\text{m}$ であるポリウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、ポリウレタン樹脂エマルジョンのポリウレタン樹脂がポリカーボネートポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオールを有するポリオールと脂肪族系イソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂が、分子内にスルホン酸基を有し、さらにエピクロルヒドリンポリアミド樹脂及び水溶性エポキシ化合物及び／又はアセトアセチル化ビニルアルコールを有することが更に好ましい。

#### 【0088】

上記ポリウレタン樹脂を用いたインク溶媒吸収層は、カチオンとアニオンの弱い凝集が形成され、これに伴い、インク溶媒吸収能を有する空隙が形成されて、画像形成できると推定される。

#### 【0089】

本発明においては、インクジェット記録媒体のインク吸収層全体の平均空隙率が40～70%であること、あるいは前述の表層の空隙率が30～70%であることが好ましい。

#### 【0090】

インク吸収能を有するインク吸収層全体、あるいは表層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率といい、一つの方法としては、以下の式に従って求めることができる。

#### 【0091】

$$\text{空隙率} = 100 \times \left[ (\text{全乾燥膜厚} - \text{塗布固形分膜厚}) / (\text{全乾燥膜厚}) \right]$$

また、下記の方法によっても、インク吸収層全体、あるいは表層の空隙率を測定することができる。例えば、 $100\mu\text{m}$ ポリエチレンテレフタレート上に、全インク吸収層あるいは表層のみを塗布し、ブリストー測定による飽和転移量、あるいは吸水量測定などによっても簡易に求めることができる。

#### 【0092】

次いで、本発明に係るインクジェット記録媒体で用いる支持体について説明する。

#### 【0093】

本発明で用いる支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙およびキャストコート紙などの紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体を用いることができるが、本発明の効果をより発揮させる観点から、非透水性支持体を用いることが好ましい。

#### 【0094】

本発明において用いられる非透水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは、透明又は半透明なものも使用できる。

#### 【0095】

本発明において、特に好ましい支持体は、紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

#### 【0096】

以下、本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

#### 【0097】

本発明の支持体に用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSP及び／またはLDPの比率は10～70%が好ましい。上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

#### 【0098】

紙中には、例えば、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

#### 【0099】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

#### 【0100】

紙の坪量は50～250gが好ましく、特に、70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0101】

紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7～1.2g/cm<sup>3</sup>（JIS P 8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

#### 【0102】



紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

#### 【0 1 0 3】

紙の pH は、J I S P 8 1 1 3 で規定された熱水抽出法により測定された場合、p H 5 ～ 9 であることが好ましい。

#### 【0 1 0 4】

次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。

この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

#### 【0 1 0 5】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。

紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）及び／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【0 1 0 6】

特に、塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね 1 ～ 2 0 %、好ましくは 2 ～ 1 5 % である。

#### 【0 1 0 7】

ポリオレフィン層中には白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

#### 【0 1 0 8】

着色顔料としては、例えば、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンブルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等が挙げられる。

#### 【0 1 0 9】

蛍光増白剤としては、例えば、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミ

ノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

#### 【0110】

紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15～50  $\mu\text{m}$ 、バック層側で10～40  $\mu\text{m}$ の範囲である。表裏のポリエチレンの比率は、インク吸収層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表／裏のポリエチレンの比率は、厚みで概ね3／1～1／3である。

#### 【0111】

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下(1)～(7)の特性を有していることが好ましい。

#### 【0112】

(1) 引っ張り強さは、JIS P 8113で規定される強度で縦方向が19.6～294 N、横方向が9.8～196 Nであることが好ましい。

#### 【0113】

(2) 引き裂き強度は、JIS P 8116で規定される強度で縦方向が0.20～2.94 N、横方向が0.098～2.45 Nが好ましい。

#### 【0114】

(3) 圧縮弾性率は、9.8 kN/cm<sup>2</sup>が好ましい。

(4) 不透明度は、JIS P 8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい。

#### 【0115】

(5) 白さは、JIS Z 8727で規定されるL\*、a\*、b\*が、L\*=80～96、a\*=-3～+5、b\*=-7～+2であることが好ましい。

#### 【0116】

(6) クラーク剛直度は、記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50～300 cm<sup>3</sup>/100である支持体が好ましい。

**【0117】**

(7) 原紙中の水分は、中紙に対して4～10%が好ましい。

(8) インク吸収層を設ける光沢度(75度鏡面光沢度)は10～90%が好ましい。

**【0118】**

本発明のインクジェット画像形成方法においては、インクとして、染料インク、顔料インク、分散インク等、公知の各種インクを用いることができるが、特に、顔料インクを用いることが好ましい。

**【0119】**

画像形成に用いるインクとしては、水系インク組成物、油系インク組成物、固体(相変化)インク組成物等を用いることができるが、水系インク組成物(例えば、インク総質量あたり10質量%以上の水を含む水系インクジェット記録液等)を特に好ましく用いることができる。

**【0120】**

着色剤としては、本発明においては、画像保存性の観点から顔料用いることが特徴である。顔料インク中の顔料としては、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料および、カーボンブラックを好ましく用いることができる。

**【0121】**

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

**【0122】**

好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I.

．ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

#### 【0123】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

#### 【0124】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

#### 【0125】

これらの顔料は、必要に応じて顔料分散剤を使用してもよく、使用できる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体および

これらの塩をあげることができる。

【0 1 2 6】

顔料の分散方法としては、その方法に特に制限はないが、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。

【0 1 2 7】

本発明に係る顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい方法である。

【0 1 2 8】

顔料インク中の顔料の平均粒径は、インク中での安定性、画像濃度、光沢感、耐光性などを考慮して選択するが、加えて本発明のインクジェット顔料画像の記録方法では、光沢向上、質感向上の観点からも粒径を選択するのが好ましい。本発明において、光沢向上、質感向上する理由は定かでは無いが、画像において顔料は熱可塑性微粒子が溶融した皮膜中に分散された状態にあることと関連していると推測している。高速処理を目的とすると、短時間で熱可塑性微粒子を溶融皮膜化し、更に顔料を十分に皮膜中に分散しなければならない。このとき顔料の表面積は大きく影響し、それゆえ平均粒径に最適領域が存在すると推測している。

【0 1 2 9】

本発明に用いる顔料インクに含まれる顔料粒子の平均粒径は、3 0 0 n m 以下が好ましく、更に好ましくは3 0 ~ 2 0 0 n m であり、特に好ましくは3 0 ~ 1 5 0 n m である。

【0 1 3 0】

顔料インクとして好ましい形態である水系インク組成物は、水溶性有機溶媒を併用することが好ましい。

【0 1 3 1】

水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、

シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、多価アルコール類が挙げられる。さらに、多価アルコールと多価アルコールエーテルを併用することが特に好ましい。

### 【0132】

水溶性有機溶媒は、単独もしくは複数を併用しても良い。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5～60質量%であり、好ましくは10～35

質量%である。

#### 【0133】

本発明に用いる顔料インクは、アセチレン系界面活性剤を含有することが好ましい。該アセチレン系界面活性剤としては、アセチレンジオール及びそのエチレンオキサイド付加物が好ましい。

#### 【0134】

また、アセチレンジオール及びそのエチレンオキサイド付加物としては、Air Products社製サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485等を好ましく用いられる。

#### 【0135】

インク組成物は、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、熱可塑性微粒子、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜添加することもできる。

#### 【0136】

特に、熱可塑性微粒子を添加することは、本発明の効果を得るうえで好ましい。熱可塑性微粒子については、上記の記録媒体表層に添加することのできる熱可塑性樹脂あるいは微粒子の説明で記載した種類を利用できる。特に、インクに添加しても増粘、沈澱等の起こらないものを適用するのが好ましい。熱可塑性微粒子の平均粒径としては、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは、インク中の顔料の平均粒径の0.2倍～2倍の範囲で選択すると安定性の観点で好ましい。添加する熱可塑性微粒子は、 $50^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で溶融、軟化するものが好ましい。

#### 【0137】

インク組成物は、その飛翔時の粘度として $40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましい。

#### 【0138】

インク組成物は、その飛翔時の表面張力として  $20\text{ mN/m}$  以上が好ましく、 $30\sim 45\text{ mN/m}$  であることが、より好ましい。

#### 【0139】

インク中の顔料固形分濃度は、 $0.1\sim 10\%$  の範囲で選択でき、写真画像を得るには、顔料固形分濃度を各々変化した、いわゆる濃淡インクを用いることが好ましく、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの濃淡インクを各々用いることは特に好ましい。また、必要に応じて、赤、緑、青等の特色インクを用いることも、色再現性上好ましい。

#### 【0140】

本発明のインクジェット画像を形成するには、市販されているプリンターのように記録媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有するものであれば特に制約はないが、少なくともロール状の記録媒体収納部、搬送部、インクジェットプリントヘッド、切断部、及び加圧部、必要に応じて加熱部、記録プリント収納部から構成される一連のプリンターセットであると、インクジェット写真を商用利用する場合に有用である。

#### 【0141】

記録ヘッドは、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニュアス方式のいずれでもよいが、顔料インクでの安定性の観点からピエゾ方式が好ましい。

#### 【0142】

次いで、本発明のインクジェット画像形成方法に係る後工程である加圧方法及び加熱方法について説明する。

#### 【0143】

本発明のインクジェット画像形成方法は、上記構成からなるインクジェット記録媒体に、インクジェットによりインクを吐出した後、少なくとも加圧工程を有する後工程により該インクジェット記録媒体を加圧処理し、該後工程後の該表層の膜厚を、印字前に対し  $50\sim 80\%$  に圧縮することが特徴である。

#### 【0144】

本発明で用いることのできる加圧方法としては、表層を  $50\sim 80\%$  に圧縮できる方法であれば制限はないが、一対の加圧ローラ、あるいは一対の加圧ベルト



からなる加圧装置を用いることが好ましい。

#### 【0145】

加圧ローラとしては、金属製の金属ローラでも、あるいは金属製の芯金の周囲に弾性体からなる被覆層および必要に応じて表面層（離型層ともいう）を形成したものであり、芯金は、例えば、鉄製、アルミニウム製、SUS製の円筒体で構成されている。芯金の表面には、被覆層が設けられている。被覆層としては、耐熱性の高い弾性体であれば用いることができ、例えば、ゴム硬度45°（JIS-A）のHTV（High Temperature Vulcanization）シリコンゴムが所望の厚さをもって形成することができ、また他の材料を使用することができる。被覆層のその上には離型層5が設けられており、例えば、RTV（Room Temperature Vulcanization）シリコンゴムの他に、Vitronなどのフッ素ゴムや、PFA（パーフルオロアルコキシビニールエーテル共重合樹脂）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合樹脂）などのフッ素樹脂を被覆して用いることができる。

#### 【0146】

また、表面層としては、シリコンゴム以外にも、Vitronなどのフッ素ゴムや、PFA（パーフルオロアルコキシビニールエーテル共重合樹脂）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合樹脂）などのフッ素樹脂を被覆してもよい。

#### 【0147】

本発明においては、加圧工程に用いる加圧部材の印字面に接する部材の表面粗さが、200nm以下であることが好ましいが、上記の金属ローラ表面を所望の表面粗さとなるように研磨加工を施したり、あるいは金属製芯金の表面を被覆する被覆層あるいは表面層の形成精度を制御することにより、容易に得ることができる。

#### 【0148】

加圧ローラーで加える圧力（ニップ圧）としては、表層を50～80%に圧縮できる条件であれば制限はないが、好ましくは0.5～10MPaであり、より

好ましくは0.8～3.0MPaである。

【0149】

上記で規定するニップ圧を達成するには、例えば、加圧ローラー両端に、ニップ間隙を考慮して、所望のニップ圧が得られるように特定の張力を有するバネを選択して設置すればよい。この時のバネとしては、例えば、張力が0.2～1.0MPaのものをローラー長さに応じて選択し使用することができる。

【0150】

ニップ圧の測定方法は、例えば、加圧ロールにかけている力を、感圧紙等で測定したニップ面積で除することにより求めることができ、あるいは加圧ローラ間に感圧紙からなる圧力測定紙をはさみ加圧して、その圧力測定紙の濃度よりニップ圧を求めることもできる。圧力測定紙としては、例えば、FPD301（富士フィルム社製）極超低压用感圧紙を挙げることができる。

【0151】

本発明においては、上記加圧手段を用いて、あるいは後述の加圧手段と加熱手段をあわせて用いて、後処理後の表層の膜厚を、印字前に対し50～80％に圧縮すること、即ち圧縮率として20～50％であることが特徴である。

【0152】

本発明において、後処理前後での表層膜厚の測定は、前述の表層の膜厚を測定する方法と同様に、後処理前後の表層を設けた記録媒体の断面を正確に垂直方向に切断した後、その断面部を光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いて撮影及び解析することにより容易に求めることができる。

【0153】

本発明においては、上記加圧処理と同時にあるいは加圧処理前に、加熱処理を施すことが好ましい。

【0154】

この加熱処理方法としては、特に制限はないが、加熱ローラあるいは加熱ベルトを用いることが好ましい。

【0155】

本発明で用いることのできる加熱処理方法には、本発明の効果が十分発揮され

るだけのエネルギーを画像に与えれば良いが、必要以上に高いエネルギーを与えると支持体の変型などが発生し、むしろ光沢感が悪化するため好ましくない。加熱する温度は、画像を平滑化しうる温度であればよく、60～200℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～160℃の範囲である。

#### 【0156】

加熱は、プリンター内蔵の加熱器で行っても、別に設けた加熱器で行っても良い。加熱手段としては、加熱ローラを用いることが、ムラの発生をなくし、小スペースで、連続処理をするのに適しているため好ましい。また、これらの装置は、電子写真の加熱定着器を転用することができ、コスト的にも有利である。

#### 【0157】

例えば、前述の加圧ローラの金属製の芯金内部に発熱体を内蔵した加熱ローラと圧着ローラとの間に記録媒体を通すことによって、加熱処理と加圧処理とを同時に施したり、2つの加熱ローラで記録媒体を挟んで加熱してもよい。加熱ローラは、中空状のローラからなり、駆動手段により回転する。ローラ内には熱源として、例えば、ハロゲンランプヒーター、セラミックヒーター、ニクロム線等からなる発熱体が内蔵されている。ローラは、熱伝導性の高い材料が好ましく、特に金属ローラが好ましい。ローラ表面は、汚染を防ぐためにフッ素樹脂コートされてることが好ましい。その他、耐熱シリコンを被覆したシリコンゴムローラを用いることができる。

#### 【0158】

加熱ローラを用いる場合の記録媒体の搬送速度は、1～15mm/秒の範囲が好ましい。これは、高速処理性の観点以外に、画質の観点からも好ましい。

#### 【0159】

より高い質感、光沢を得るために、加熱と同時、あるいはその直後に前述の加圧処理を施すことが好ましい。

#### 【0160】

図1に、本発明で用いることのできる加熱処理と加圧処理とを同時に行う加熱加圧ローラを有するインクジェット記録装置の一例を示す。また、図2には、本発明で用いることのできる加熱処理と加圧処理とを同時に行う加熱加圧ベルト

を有するインクジェット記録装置の他の一例を示す。

【0161】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0162】

《記録媒体の作製》

〔記録媒体1の作製〕

(シリカ分散液の調製)

一次粒子の平均粒径が約0.012 $\mu$ mの気相法シリカ(株式会社トクヤマ製：QS-20)125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、全量を694Lに純水で仕上げた。

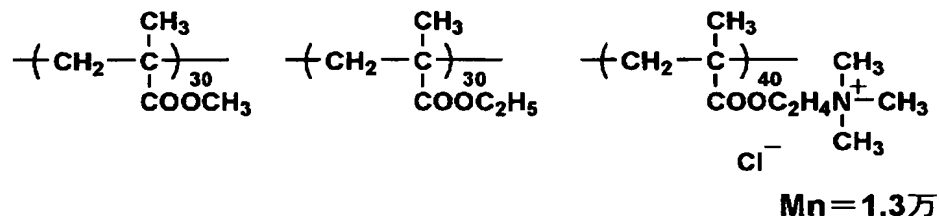
【0163】

次に、カチオンポリマーP-1を1.14kg、エタノール2.2L、n-ブロパノール1.5Lを含有する水溶液(pH=2.3)18Lに、上記シリカ分散液の69.4Lを攪拌しながら添加し、ついで、ホウ酸260gとホウ砂230gを含有する水溶液7.0Lを添加し、消泡剤SN381(サンノプロ株式会社製)を1g添加した。この混合液を、三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97Lに仕上げてシリカ分散液を調製した。

【0164】

## 【化1】

## P-1



## 【0165】

(下層用塗布液1の調製)

上記シリカ分散液 600 ml を 40℃ で攪拌しながら、以下の各添加剤を順次混合して下層用塗布液1を調製した。

## 【0166】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA203) の

10% 水溶液 6 ml

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235) の

7% 水溶液 185 ml

サポニン (50% 水溶液) 適量

純水 全量を 1000 ml に仕上げた

(塗布液2の調製)

適量の水を 40℃ で攪拌しながら、以下の各添加剤を順次混合して表層用塗布液1を調製した。

## 【0167】

熱可塑性樹脂 (スチレン-アクリル系ラテックス Tg 73℃、

平均粒径 0.9 μm、固形分 40%) 166 g

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA235) の

7% 水溶液 18 ml

消泡剤 SN381 (サンノプロ株式会社製) 6.2 mg

サポニン（5 0 %水溶液）

適量

純水

全量を 1 0 0 0 m l に仕上げた

上記各添加剤を混合した後、4 0 ℃で粘度が 4 5 m P a ・ s となるように適宜純水を加えて、表層用塗布液 1 を調製した。

#### 【 0 1 6 8 】

（記録媒体 1 の作製）

両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚みが 2 2 0  $\mu$  m でインク吸収層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して 1 3 質量%のアナターゼ型酸化チタン含有）に、支持体側から第 1 層とし上記下層塗布液 1 をスライドホッパーで塗布した後、その上に第 2 層目として上記表層用塗布液 1 をスライドホッパーにて塗布、乾燥して記録媒体 1 を作製した。なお、塗布液は 4 0 ℃に加温して塗布し、塗布直後に 0 ℃に保たれた冷却ゾーンで 2 0 秒冷却した後、2 5 ℃の風（相対湿度 1 5 %）で 6 0 秒間、4 5 ℃の風（相対湿度が 2 5 %）で 6 0 秒間、5 0 ℃の風（相対湿度が 2 5 %）で 6 0 秒間順次乾燥し、2 0 ~ 2 5 ℃、相対湿度が 4 0 ~ 6 0 ℃の雰囲気下で 2 分間調湿して試料を巻き取った。なお、下層の乾燥膜厚は 3 0  $\mu$  m、表層の乾燥膜厚は 1 0  $\mu$  m となるように塗布量を制御した。この記録媒体 1 をロール幅 1 2 7 m m、長さ 1 0 0 m のロール状に加工した。

#### 【 0 1 6 9 】

（記録媒体 1 の空隙率の測定）

以上のようにして作製した記録媒体 1 の各空隙率を、下式に従って測定を行った。なお、表層及び下層単独の空隙率は、各塗布液を別途ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、上記と全く同一の塗布条件で塗布を行い、表層及び下層の空隙率を測定した。

#### 【 0 1 7 0 】

空隙率 = 1 0 0  $\times$  [ (全乾燥膜厚 - 塗布固形分膜厚) / (全乾燥膜厚) ]  
(%)

方法で方法により測定を行った結果、記録媒体 1 の全層の平均空隙率は 5 4 %、下層の空隙率は 6 2 %、表層の空隙率は 2 8 %であった。

#### 【 0 1 7 1 】

## 〔記録媒体 2 の作製〕

上記記録媒体 1 の作製において、表層用塗布液 1 に代えて下記表層用塗布液 2 を用い、表層の乾燥膜厚  $7\ \mu\text{m}$  となるように、下層用塗布液及び表層用塗布液を同時重層塗布を行った以外は同様にして、記録媒体 2 を作製した。

## 【0 1 7 2】

## (表層用塗布液 2 の調製)

記録媒体 1 の作製で用いた下層用塗布液 1 を  $40^\circ\text{C}$  で攪拌し、そこへ熱可塑性樹脂（スチレン-アクリル系ラテックス  $T_g\ 73^\circ\text{C}$ 、平均粒径  $0.2\ \mu\text{m}$ 、固形分  $40\%$ ）を熱可塑性微粒子／フィラー（シリカ）の固形分比が  $80/20$  になるように加えて、さらに  $40^\circ\text{C}$ 、粘度が  $45\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  となるように適宜純水を加えて、表層用塗布液 2 を調製した。

## 【0 1 7 3】

## (記録媒体 2 の空隙率の測定)

上記方法と同様にして各層の空隙率を測定した結果、記録媒体 2 の全層の平均空隙率は  $59\%$ 、下層の空隙率は  $62\%$ 、表層の空隙率は  $45\%$  であった。

## 【0 1 7 4】

## 〔記録媒体 3 の作製〕

上記記録媒体 2 の作製において、表層用塗布液 2 の熱可塑性微粒子／フィラー（シリカ）の固形分比を  $50/50$  に変更した以外は同様にして記録媒体 3 を作製した。記録媒体 3 の空隙率を、上記方法と同様にして測定した結果、記録媒体 3 の全層の平均空隙率は  $61\%$ 、下層の空隙率は  $62\%$ 、表層の空隙率は  $59\%$  であった。

## 【0 1 7 5】

## 〔記録媒体 4 の作製〕

上記記録媒体 2 の作製において、表層用塗布液 2 の熱可塑性微粒子／フィラー（シリカ）の固形分比を  $20/80$  に変更した以外は同様にして記録媒体 4 を作製した。記録媒体 4 の空隙率を、上記方法と同様にして測定した結果、記録媒体 4 の全層の平均空隙率は  $62\%$ 、下層の空隙率は  $62\%$ 、表層の空隙率は  $61\%$  であった。

## 【0176】

## 〔記録媒体5の作製〕

上記記録媒体2の作製において、表層用塗布液2の熱可塑性微粒子／フィラー（シリカ）の固形分比を90／10に変更した以外は同様にして記録媒体5を作製した。記録媒体5の空隙率を、上記方法と同様にして測定した結果、記録媒体5の全層の平均空隙率は57％、下層の空隙率は62％、表層の空隙率は35％であった。

## 【0177】

## 〔記録媒体6の作製〕

上記記録媒体2の作製において、表層用塗布液2の熱可塑性微粒子／フィラー（シリカ）の固形分比を10／90に変更した以外は同様にして記録媒体6を作製した。記録媒体6の空隙率を、上記方法と同様にして測定した結果、記録媒体6の全層の平均空隙率は62％、下層の空隙率は62％、表層の空隙率は62％であった。

## 【0178】

## 〔記録媒体7の作製〕

上記記録媒体4の作製において、下層用塗布液及び表層用塗布液のポリビニルアルコールの添加量を適宜変更して、全層の平均空隙率が72％、下層の空隙率が72％、表層の空隙率が71％となるように、下層用塗布液及び表層用塗布液のポリビニルアルコールの添加量を適宜変更して、記録媒体7を作製した。

## 【0179】

## 《インクの調製》

## 〔染料インクセットの調製〕

以下に示す組成からなるイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（Bk）の各色からなる染料インクセットを調製した。

## 【0180】

調製したインクは、十分に攪拌した後、0.8 $\mu$ mフィルター（DISMIC-25CS：Toyo Roshi Kaisha LTD）で濾過して用いた。



## 【0181】

〈Yインク〉

アシッドイエロー42	5質量%
プロキセルGXL(D) (ゼネカ社製: 20%水溶液)	0.2質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社製)	0.05質量%
エチレングリコール	12質量%
ジエチレングリコール	13質量%
イオン交換水	全質量が100gになるように残分調整

表面張力は33mN/mであった。

## 【0182】

〈Mインク〉

アシッドレッド249	3質量%
プロキセルGXL(D) (ゼネカ社製: 20%水溶液)	0.2質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社製)	0.05質量%
エチレングリコール	12質量%
ジエチレングリコール	13質量%
イオン交換水	全質量が100gになるように残分調整

表面張力は32mN/mであった。

## 【0183】

〈Cインク〉

アシッドブルー249	3.8質量%
プロキセルGXL(D) (ゼネカ社製: 20%水溶液)	0.2質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社製)	0.05質量%
エチレングリコール	12質量%
ジエチレングリコール	13質量%
イオン交換水	全質量が100gになるように残分調整

表面張力は 34 mN/m であった。

【0184】

〈Bk インク〉

BASF Acid Black 7 19 質量%

プロキセル GXL (D) (ゼネカ社製: 20% 水溶液) 0.2 質量%

界面活性剤 (サーフィノール 465 日信化学工業社製)  
0.05 質量%

エチレングリコール 12 質量%

ジエチレングリコール 13 質量%

イオン交換水 全質量が 100 g になるように残分調整

表面張力は 43 mN/m であった。

【0185】

〔顔料インクセットの調製〕

(顔料分散液の調製)

〈イエロー顔料分散体 1 の調製〉

C. I. ピグメントイエロー 74 20 質量%

スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量 10,000、酸価 120)  
12 質量%

ジエチレングリコール 15 質量%

イオン交換水 53 質量%

上記各添加剤を混合し、0.3 mm のジルコニアビーズを体積率で 60% 充填した横型ビーズミル (アシザワ社製 システムゼータミニ) を用いて分散し、イエロー顔料分散体 1 を得た。得られたイエロー顔料の平均粒径は 112 nm であった。

【0186】

〈マゼンタ顔料分散体 1 の調製〉

C. I. ピグメントレッド 122 25 質量%

ジョンクリル 61 (アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

固形分で 18 質量%

ジエチレングリコール 1 5 質量%

イオン交換水 4 2 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填した横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、マゼンタ顔料分散体 1 を得た。得られたマゼンタ顔料の平均粒径は 1 0 5 n m であった。

### 【 0 1 8 7 】

〈シアン顔料分散体 1 の調製〉

C. I. ピグメントブルー 1 5 : 3 2 5 質量%

ジョンクリル 6 1 （アクリルースチレン系樹脂、ジョンソン社製）

固形分として 1 5 質量%

グリセリン 1 0 質量%

イオン交換水 5 0 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填した横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、シアン顔料分散体 1 を得た。得られたシアンの平均粒径は 8 7 n m であった。

### 【 0 1 8 8 】

〈ブラック顔料分散体 1 の調製〉

カーボンブラック 2 0 質量%

スチレン-アクリル酸共重合体（分子量 7, 0 0 0、酸価 1 5 0）

1 0 質量%

グリセリン 1 0 質量%

イオン交換水 6 0 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填した横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、ブラック顔料分散体 1 を得た。得られたブラック顔料の平均粒径は 7 5 n m であった。

### 【 0 1 8 9 】

（顔料インクセットの調製）

## 〈イエロー濃インク 1 の調製〉

イエロー顔料分散体 1	15 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社製）	0.1 質量%
イオン交換水	54.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\text{ }\mu\text{m}$  フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるイエロー濃インク 1 を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は  $120\text{ nm}$  であり、表面張力  $\gamma$  は  $36\text{ mN/m}$  であった。

## 【0190】

## 〈イエロー淡インク 1 の調製〉

イエロー顔料分散体 1	3 質量%
エチレングリコール	25 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社製）	0.1 質量%
イオン交換水	61.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\text{ }\mu\text{m}$  フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるイエロー淡インク 1 を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は  $118\text{ nm}$  であり、表面張力  $\gamma$  は  $37\text{ mN/m}$  であった。

## 【0191】

## 〈マゼンタ濃インク 1 の調製〉

マゼンタ顔料分散体 1	15 質量%
エチレングリコール	20 質量%
ジエチレングリコール	10 質量%
界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社製）	0.1 質量%
イオン交換水	54.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\text{ }\mu\text{m}$  フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるマゼンタ濃インク 1 を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は  $113\text{ nm}$  であり、表面張力  $\gamma$  は  $35\text{ mN/m}$  であった。

## 【0192】

〈マゼンタ淡インク1の調製〉

マゼンタ顔料分散体1	3質量%
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社製）	0.1質量%
イオン交換水	61.9質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\mu\text{m}$ フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるマゼンタ淡インク1を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は $110\text{nm}$ であり、表面張力 $\gamma$ は $37\text{mN/m}$ であった。

## 【0193】

〈シアン濃インク1の調製〉

シアン顔料分散体1	10質量%
エチレングリコール	20質量%
ジエチレングリコール	10質量%
界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社製）	0.1質量%
イオン交換水	59.9質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\mu\text{m}$ フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるシアン濃インク1を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は $95\text{nm}$ であり、表面張力 $\gamma$ は $36\text{mN/m}$ であった。

## 【0194】

〈シアン淡インク1の調製〉

シアン顔料分散体1	2質量%
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社製）	0.2質量%
イオン交換水	62.8質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、 $1\mu\text{m}$ フィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるシアン淡インク1を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は $9$

2 nmであり、表面張力 $\gamma$ は33 mN/mであった。

#### 【0195】

〈ブラック濃インク1の調製〉

ブラック顔料分散体1	10質量%
エチレングリコール	20質量%
ジエチレングリコール	10質量%
界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社製）	0.1質量%
イオン交換水	59.9質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1  $\mu$ mフィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるブラック濃インク1を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は85 nmであり、表面張力 $\gamma$ は35 mN/mであった。

#### 【0196】

〈ブラック淡インク1の調製〉

ブラック顔料分散体1	2質量%
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
界面活性剤（サーフィノール465 日信化学工業社製）	0.1質量%
イオン交換水	62.9質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1  $\mu$ mフィルターでろ過し、本発明の水性顔料インクであるブラック淡インク1を調製した。該インク中の顔料の平均粒径は89 nmであり、表面張力 $\gamma$ は36 mN/mであった。

#### 【0197】

《インクジェット画像形成》

図1に記載の加圧処理と加熱処理とを同時に行う加熱加圧ローラ対を有するインクジェットプリンターに、染料インクセットまたは顔料インクセットをセットし、前記作製した各記録媒体をシート供給し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ画像、縦及び横に1 cm幅でY、M、C、B、G、R、Bkの帯を各々描いた格子状テストチャートを出力した。その後、装置内の加熱加圧定着器にて、定着器の表面温度を110℃にて加熱加圧処理を行った。

**【 0 1 9 8 】**

この際、出力条件（出力速度）としては、下記の 2 条件で行った。

出力条件 1：1. 5 m<sup>2</sup>/時間出力

出力条件 2：3. 0 m<sup>2</sup>/時間出力

なお、加熱加圧ローラ対のうち、記録媒体の表層に接す面側に配置した加熱加圧ローラは、表面粗さが 1 0 0 n m のハロゲンヒーターを内蔵し、被覆層を有する金属ローラを用いた。上記の画像形成方法により、インクの種類、記録媒体の種類及びニップ圧力を表 1 に記載のように組み合わせて、画像 1 ～ 1 8 を作成した。

**【 0 1 9 9 】**

（圧縮度の測定）

上記画像 1 ～ 1 8 を作成した後の記録媒体の未印字部について、加圧加熱処理前後での表層の膜厚を、前述の方法により走査型原子顕微鏡を用いて測定し、下式により、圧縮度を算出し、得られた結果を表 1 に示す。

**【 0 2 0 0 】**

圧縮度＝加圧加熱処理後の表層膜厚／加圧加熱処理前の表層膜厚×1 0 0  
(%)

**【 0 2 0 1 】**

【表 1】

画像 番号	記録 媒体	表層の F/B	空隙率(%)			インク 種類	加熱加圧処理条件		表層膜厚(μm)		圧縮度 (%)	備考
			全層平均	下層	表層		加熱温度(℃)	ニップ圧(MPa)	加圧前	加圧後		
1	1	100/0	54	62	28	染料	110	0.3	10	9.5	95	比較例
2	1	100/0	54	62	28	染料	110	0.6	10	8.0	80	本発明
3	1	100/0	54	62	28	染料	110	1.0	10	5.0	50	本発明
4	2	80/20	59	62	45	染料	110	1.0	7	4.5	64	本発明
5	3	50/50	61	62	59	染料	110	1.0	7	5.0	71	本発明
6	4	20/80	62	62	61	染料	110	1.0	7	5.3	76	本発明
7	2	80/20	59	62	45	染料	110	0.3	7	6.5	93	比較例
8	1	100/0	54	62	28	顔料	110	0.3	10	9.5	95	比較例
9	1	100/0	54	62	28	顔料	110	0.6	10	8.0	80	本発明
10	1	100/0	54	62	28	顔料	110	1.0	10	5.0	50	本発明
11	1	100/0	54	62	28	顔料	110	1.0	7	3.5	50	本発明
12	5	90/10	57	62	35	顔料	110	1.0	7	4.0	57	本発明
13	2	80/20	59	62	45	顔料	110	1.0	7	4.5	64	本発明
14	3	50/50	61	62	59	顔料	110	1.0	7	5.0	71	本発明
15	4	20/80	62	62	61	顔料	110	1.0	7	5.3	76	本発明
16	6	10/90	62	62	62	顔料	110	1.0	7	5.5	79	本発明
17	2	80/20	59	62	45	顔料	110	1.0	7	6.5	93	比較例
18	7	20/80	72	72	71	顔料	110	0.3	7	5.5	79	本発明

【0202】

《形成画像の特性評価》



上記方法により作成した形成画像について、下記の方法に従って各特性評価を行った。

### 【0 2 0 3】

(耐傷性の評価)

上記形成した各画像のうちブラックベタ画像部を、2 5℃、5 0 % R H の雰囲気下で、スクラッチ強度試験機 H E I D O N - 1 8 (H E I D O N 社製) を用い、測定針は 0 . 1 m m R のサファイヤ針を用いて、スクラッチ強度の測定を行った。測定は、0 ~ 1 0 g の荷重を 1 0 c m の範囲で変化させた引掻き試験を 3 回行い、画像に傷が入る最小荷重をスクラッチ強度と定義し、その測定値を耐傷性の尺度とした。

### 【0 2 0 4】

(湿潤耐傷性の評価)

上記形成した各画像のうちマゼンタベタ画像部を、純水で湿した綿棒で一定荷重をかけながら 1 0 回擦り、擦過後の画像を下記の基準に則り評価した。

### 【0 2 0 5】

3 : 擦過後に、画像の変化が全く認められない

2 : かすかな濃度落ちが認められる

1 : 擦過した部分のほとんどで、画像の剥がれが認められる

(高湿下での割れ耐性の評価)

上記形成した各画像を、4 0℃、8 0 % R H の環境下で放置し、1 日ごとに 2 5℃、5 0 % R H の環境に移して、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのベタ画像表面を観察し、表面に割れが発生する日数を測定し、各色の平均日数を高湿下での割れ耐性の尺度とした。

### 【0 2 0 6】

(光沢評価 1 : C 値の測定)

顔料インクを用いて出力した各画像の黒ベタ画像部について、スガ試験機社製の写像性測定機 ( I C M - 1 D P ) を用いて C 値の測定を行った。

### 【0 2 0 7】

(光沢評価 2 : ブロンジング耐性の評価)

顔料インクを用いて出力した各画像について、顔料特有の現象であり、画質低下の要因となるブロンジングについて、以下の方法で評価を行った。ブロンジングの評価は、画像を蛍光灯下で種々の角度（真上を  $90^\circ$  とし、真横を  $0^\circ$  とした時、 $80^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $30^\circ$ ）から観察し、下記の基準に則り評価を行った。

【0208】

3：いずれかの角度でもブロンジング（金属光沢）が認められない

2：一部の角度からの観察で、一部のインク画像で弱いブロンジングが認められる

1：ほぼ全ての角度でブロンジングが認められる

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【0209】

【表 2】

画像 番号	記録 媒体	耐傷性	湿潤 耐傷性	高湿下 割れ耐性	光沢評価		備考
					C 値	ブロンジング耐性	
1	1	2	1	1	—	—	比較例
2	1	3	3	3	—	—	本発明
3	1	4	3	3	—	—	本発明
4	2	4	2	4	—	—	本発明
5	3	5	3	5	—	—	本発明
6	4	5	3	5	—	—	本発明
7	2	2	1	1	—	—	比較例
8	1	1	1	1	70	1	比較例
9	1	2	2	2	80	3	本発明
10	1	3	2	2	82	3	本発明
11	1	3	2	2	82	3	本発明
12	5	3	2	3	85	3	本発明
13	2	4	2	4	89	3	本発明
14	3	5	3	5	90	3	本発明
15	4	5	3	5	86	2	本発明
16	6	5	3	5	80	2	本発明
17	2	1	1	1	64	3	比較例
18	7	3	2	2	76	2	本発明

## 【0210】

表 2 より明らかなように、画像印字後に加熱加圧工程を施し、加熱加圧工程後の表層の膜厚を、印字前に対し 50～80% に圧縮した本発明は、比較例に対して、耐傷性、湿潤耐傷性、高湿下での割れ耐性、光沢及びブロンジング耐性のいずれにも優れていることが分かる。その中でも、表層における B/F を 2/8～8/2 の範囲に設定した試料、インク吸収層全体の平均空隙率を 40～70%、表層の空隙率を 30～70% にした試料、あるいはインクとして顔料インクを用いて画像形成した試料で、その効果が顕著に表れていることが分かる。

## 【0211】

更に、上記評価に加えて、各作成した画像について、画質評価としてビーディング、カラーブリード及び加圧工程における記録媒体表面と加圧装置（加熱加圧

ローラ) との離型性について、前記の 2 つの出力条件で評価を行った。

#### 【0 2 1 2】

出力条件 1 では、本発明に係る全ての出力画像でビーディング及びカラーブリードが認められず、高画質の画像が得られた。また、高速出力条件である出力条件 2 では、記録媒体 1 を用いた画像で、ビーディング及びカラーブリードが多発し、写真画像としての使用に耐えない画質であった。更に、記録媒体 1 を用いた方法では、画像の一部に膜剥がれ等の画像欠陥が発生し、加圧措置にも汚れの存在が確認された。これに対して、表層にシリカを混合した本発明に係る記録媒体を用いて出力した画像は、ビーディング及びカラーブリードの発生がないか、あるいは発生してもその程度は軽微であり、実用上は全く問題とはならない品質であった。特に、熱可塑性樹脂／フィラーを 2／8 ～ 8／2 の範囲で用いた試料は、ビーディング及びカラーブリードの発生が極めて少なく良好であった。また、膜剥がれ等の画像欠陥も全く認められなかった。

#### 【0 2 1 3】

また、2 5℃、5 0 % R H の環境下で、記録媒体への印字に先立ち、印字せずに、プリンタ内を搬送させて、記録媒体のひび割れを評価したところ、搬送時の折れ割れは発生しなかった。同様の評価を、1 5℃、2 0 % R H の環境下で行った結果、空隙率が高い記録媒体 7 にのみ、搬送方向 1 0 c m あたり 1 ～ 3 本の細かいひび割れが発生し、低温、低湿環境下で搬送した際に、画像欠陥となることが判明した。

#### 【0 2 1 4】

##### 【発明の効果】

本発明により、プリント画像の耐傷性、高湿保存での画像の割れ耐性、湿潤耐傷性、光沢及びブロンジング耐性に優れたインクジェット画像の形成方法を提供することができた。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明で用いられるインクジェット記録装置の一例を示す概略構成図。

##### 【図 2】

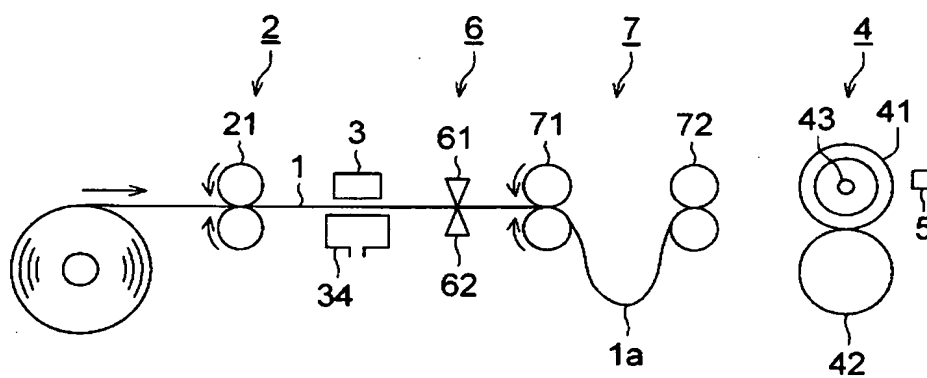
本発明で用いられるインクジェット記録装置の他の一例を示す概略構成図。

【符号の説明】

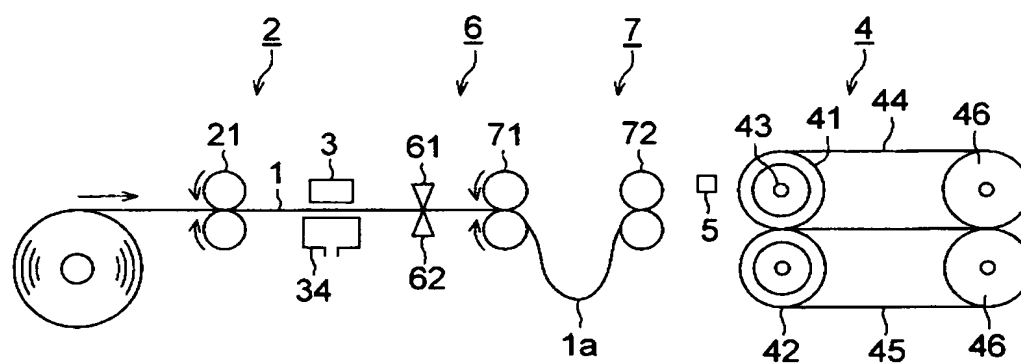
- 1、1 a 記録媒体
- 2 記録媒体の搬送手段
  - 2 1 搬送ローラ対
- 3 記録ヘッド
  - 3 4 記録媒体保持部
- 4 加熱加圧手段
  - 4 1 加熱ローラー
  - 4 2 圧着ローラー
  - 4 3 発熱体
  - 4 4 加熱ベルト
  - 4 5 下部圧着ベルト
  - 4 6 従動ローラー
- 5 温度センサ
- 6 記録媒体の切断手段
  - 6 1、6 2 カッタ
- 7 たるみ形成手段
  - 7 1 第 1 のローラー対
  - 7 2 第 2 のローラー対

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、プリント画像の耐傷性、高湿保存での画像の割れ耐性、湿潤耐傷性、光沢及びブロンジング耐性に優れたインクジェット画像の形成方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも熱可塑性樹脂を含有する表層を有するインクジェット記録媒体に、インクジェットにより印字した後、少なくとも加圧工程を有する後工程により該インクジェット記録媒体を加圧処理し、該後工程後の該表層の膜厚を、印字前に対し 5 0 ～ 8 0 % に圧縮することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 7
受付番号	5 0 2 0 1 7 1 4 1 5 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 2 9 5 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社